Neue Untersuchungen zur Kenntnis der Osmiumsäureester.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

Bernard Marchand

aus Tilsit/Ostpr.

1938

Buchdruckerei Richard Mayr, Würzburg.

Diss Marburg
1938

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

Referent: Professor Dr. Criegee

Korreferent: Professor Dr. Meerwein

Tag der mündlichen Prüfung: 2. III. 1938

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern!

Inhalt.

	Seite:
A. Arten und Bildungsweisen ringförmiger Osmiumsäureester . .	7— 8
B. Erweiterung bisheriger Kenntnisse.	
I. Bildungsbereich und Eigenschaften der Monoester. . . .	8—11
II. Darstellung und Konstitution der Pyridinaddukte . . .	11—12
III. Nichtcyclische Osmiumsäureester	12—17
IV. Bildungsbereich der Diester	17—24
V. Reaktionen starker organischer Basen mit Osmiumsäureestern.	24—26
VI. Nichtcyclische Pyridinaddukte	26—27
C. Praktische Ergebnisse und theoretische Folgerungen . . .	27—29
D. Beschreibung der Versuche.	
1. Analytisches	30
2. Neue Monoester und Pyridinaddukte	30—32
3. Leitfähigkeitsmessungen an Pyridinaddukten	32—33
4. Dikaliumsalz des Osmiumsäuretetramethylesters . . .	33
5. Dicäsiumsalz des Osmiumsäuretetramethylesters . . .	33
6. Dibrucinsalz des Osmiumsäuretetramethylesters . . .	34
7. Kaliumsalz der Triacetylosmiumsäure	34
8. Cäsiumsalz der Triacetylosmiumsäure	34
9. Dipyridiniumsalz der Osmiumsäure	35
10. Dikaliumsalz des Cyclohexantransdioldiesters	35
11. Dikaliumsalz des Äthylenglykoldiesters	35
12. Dibrucinsalz des Äthylenglykoldiesters	36
13. Cyclohexantransdioldiester	36
14. Äthylenglykoldiester	36
15. Pyridinaddukt des Pinakonmonoesters aus Pinakon und „roter Lösung“	36—37
E. Literaturverzeichnis	38

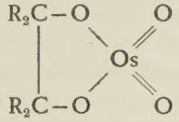
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555610_0110

Arten und Bildungsweisen ringförmiger Osmiumsäureester.

Im Verlaufe seiner die K. A. Hofmannsche[1]) Reaktion aufklärenden Untersuchung fand Criegee[2]) drei Gruppen neuer organischer Osmiumverbindungen.

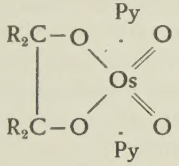
1. die Monoester,



(I)

enstanden durch Addition von Osmiumtetroxyd an Doppelbindungen,

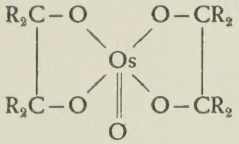
2. die Pyridinaddukte der Monoester,



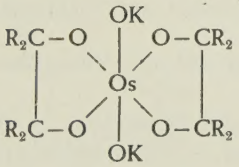
(II)

aus den ersteren durch Pyridinaddition hervorgehend,

3. die Diester und ihre Salze,



(III)



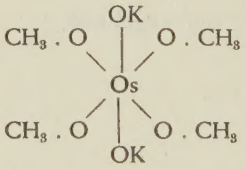
(IV)

aus den anderen Verbindungen durch partielle Hydrolyse entstehend; auf einem zweiten Wege bilden sie sich aus Kaliumosmiat und geeigneten Diolen. Die Untersuchung aller dieser Verbindungen erwies

1) B. 45, 3329 (1912).
2) A. 522, 75—96 (1936).

sich — theoretisch wie praktisch — außerordentlich fruchtbar. Daher beschäftigt sich die vorliegende Arbeit mit der Ergänzung und dem weiteren Ausbau der bisherigen Ergebnisse.

Nach dem Gesagten führen in das Gebiet dieser Verbindungen zwei Wege: 1. die Addition von Osmiumtetroxyd an ungesättigte Verbindungen, 2. die Veresterung der Osmiumsäure mit Diolen. Um die Grenzen kennenzulernen, innerhalb deren sich diese Reaktionen vollziehn, wurden eine Reihe weiterer ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit Osmiumtetroxyd behandelt und eine Reihe weiterer Diole — im weitesten Sinne — auf ihre Fähigkeit zur Diesterbildung geprüft. Desgleichen wurden eine Reihe weiterer Pyridinaddukte dargestellt. Der Vergleich der Eigenschaften der nach diesen Methoden dargestellten Verbindungen ergab einen ersten Einblick in den Zusammenhang zwischen Konstitution und physikalisch-chemischem Verhalten. Zum weiteren Verständnis der Chemie dieser Körper war die Darstellung und Untersuchung analoger Ester der Osmiumsäure von einwertigen Alkoholen notwendig. Die Darstellung solcher Verbindungen gelang in mehreren Fällen. Unter ihnen erwies sich das den Diestersalzen (IV) entsprechende Tetramethylestersalz(V) der Osmiumsäure als besonders geeignet zur Darstellung von Diestern (bez. deren Salzen), die daraus durch Umesterung mit Dioxyverbindungen entstehen. Da sich diese Reaktion gegenüber der Einwirkung von wässriger Kaliumosmiatlösung auf Diole erweiterter Anwendung fähig erwies, wurde sie allein zum Studium der Diesterbildung benutzt.



(V)

Bildungsbereich und Eigenschaften der Monoester.

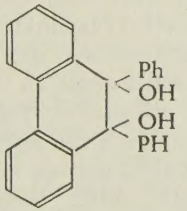
Folgende Kohlenwasserstoffe wurden auf ihr Verhalten gegen Osmiumtetroxyd untersucht:

Äthylen, Tetramethyläthylen, Tetraphenyläthylen, p-Nitrostilben, p-Chlorstilben, Cyclopenten, Cyclohexen, 1,2-Dimethylcyclohexen, Cyclopentadien, Cyclohexadien-1,3, Pinen, Camphen, Benzol, Antracen, Phenanthren. Die Reaktionen wurden dabei meist in Cyclohexan als Lösungsmittel vorgenommen, Camphen wurde in ätherischer Lösung, Tetraphenyläthylen in Eisessigsuspension zur Reaktion gebracht. Dabei reagierten Benzol, Antracen, Phenanthren und Tetraphenyläthylen überhaupt nicht. In diesen Fällen trat lediglich sofort eine auf Molekül-

verbindungen deutende Gelbfärbung ein. p-Nitrostilben, p-Chlorstilben, Äthylen, Cyclohexen, Cyclohexadien bildeten unreine rußartige Niederschläge, die mit Ausnahme des aus Cyclohexen erhaltenen nicht näher untersucht wurden. Dimethylcyclohexen, Cyclopentadien, Tetramethyläthylen, Pinen lieferten reine kristalline Verbindungen. In der Mitte zwischen den zersetzlichen und den beständigen Addukten steht das des Cyclopentens. Es fiel zunächst zwar ausgezeichnet kristallisiert aus und ließ sich auch so isolieren, ging dann aber im Verlauf von vierzehn Tagen restlos in eine rußartige Masse über. Das Camphenaddukt erwies sich als so leicht löslich, daß es sich überhaupt nicht abschied. Auffallend war bei ihm ferner die außerordentlich langsame Bildungsgeschwindigkeit. Während bei allen anderen Verbindungen schon nach wenigen Sekunden der Beginn der Reaktion an der Braunfärbung der Lösung zu erkennen war, blieb im Fall des Camphens die Lösung zunächst viele Stunden vollkommen farblos; erst nach eintägigem Stehen zeigte sich beginnende Braunfärbung.

Zur Darstellung der Addukte von Cyclopentadien und Cyclohexadien wurden die Kohlenwasserstoffe, ebenso wie bei den übrigen Verbindungen, im Überschusse angewandt. Unter diesen Umständen addierten die beiden Diene, wie die Analysen zeigen, nur je ein Mol Osmiumtetroxyd.

Nach diesen Ergebnissen sind die typischen aromatischen Verbindungen gegenüber Osmiumtetroxyd beständig. Ihnen schließt sich das Tetraphenyläthylen an, das ja auch bei der Bromaddition sich wie ein aromatischer Kohlenwasserstoff verhält. Wären die aromatischen Verbindungen in der Lage, mit Osmiumtetroxyd zu reagieren, so müßten dabei Ester der Dihydrodiole entstehen. In diesem Zusammenhange ist es daher von Interesse, ob nicht entsprechende Verbindungen auf dem zweiten Wege, nämlich über Diol und Tetramethylestersalz, darstellbar sind, und welche Eigenschaften diese zeigen. Ein solches Beispiel liefert das cis-Diphenyldihydrophenanthrendiol von der Formel (VII).

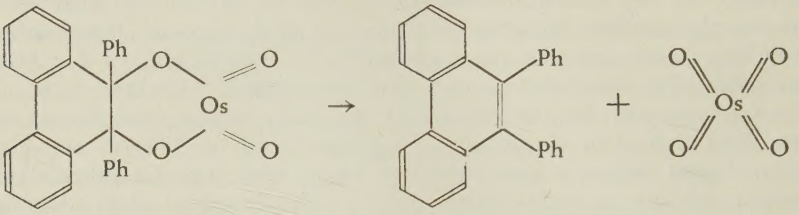


(VII)

Es reagiert tatsächlich in der angedeuteten Weise unter Bildung des Diesters.

Nach einer Beobachtung von Criegee zerfällt dieser leicht zum Monoester und dieser Monoester geht bei der thermischen Spaltung

zu 70% in Osmiumtetroxyd und den reinaromatischen Kohlenwasserstoff Diphenylphenanthren über.



Daraus geht hervor: Das aromatische Bindungssystem ist gegenüber Osmiumtetroxyd so stabil, daß es nicht nur nicht damit reagiert, sondern sogar umgekehrt sich aus einer entsprechenden Verbindung unter Umkehr der Reaktion regeneriert. Anders verhält sich das Kohlenstoffsystem des Tetraphenyläthylens. Beim Versuch, vom Benzpinakon ausgehend den entsprechenden Diester darzustellen, entsteht lediglich kolloidales Osmiumdioxyd unter wahrscheinlichem Zerfall des Benzpinakons zu Benzophenon. Während also die dihydroaromatische Dioxyverbindung das sechswertige Osmium zum achtwertigen oxydiert, reduziert das Benzpinakon das sechswertige Osmium zur vierwertigen Stufe. Hierin zeigt sich wiederum der große Unterschied des Bindungssystems des Tetraphenyläthylens und des Benzpinakons von den eigentlichen aromatischen Verbindungen, der ja auch in der Addition von Alkalimetall an die Doppelbindung und beim Benzpinakon in seinem Zerfall mit Alkalialkoholat zum Metallketyl zum Ausdruck kommt.

Mit diesen Ergebnissen wird die Reaktion der Osmiumtetroxydaddition an ungesättigte Kohlenwasserstoffe eindeutig auf rein olefinische Verbindungen beschränkt.

Im Gegensatz dazu sind die Zersetzungserscheinungen der zersetzlichen Addukte sowie die konstitutionelle Abhängigkeit dieser Vorgänge noch völlig undurchsichtig. Es lassen sich zwar einige Regeln aufstellen: Offensichtlich sind die Osmiumtetroxydaddukte von Fünfring-Olefinen beständiger als von Sechsring-Olefinen. Die Beständigkeit wird ferner durch Ersatz von Wasserstoffatomen an der Doppelbindung durch Methylgruppen erhöht. Eine allgemeine Regel läßt sich jedoch nicht ableiten. Ziehen wir zum Vergleich die entsprechenden Pyridinaddukte und Diester heran, so ergibt sich, daß sie mit der einen Ausnahme der Stilbenverbindungen sämtlich völlig beständig sind. Würde die Zersetzungsreaktion etwa auf der oxydierenden Wirkung des sechswertigen Osmiums (in Analogie zu der des vierwertigen Bleis in den hypothetischen cyclischen Zwischenprodukten der Glycolspaltung)[3]) im Sinne der Gleichung:

3) A. 507, 159 (1933).

beruhen, so sollten sich Pyridinaddukte (II) und Diester (III), in denen das Osmium in derselben Oxydationsstufe vorliegt, mindestens ähnlich verhalten. Dies ist jedoch nur bei den Stilbenverbindungen der Fall, die sämtlich einen auf den Zerfall nach der obigen Gleichung hindeutenden Benzaldehydgeruch zeigen. Möglicherweise handelt es sich bei diesen Zersetzungserscheinungen um mehrere sich überlagernde Vorgänge, für die neben dem angeführten Zerfall noch Autoxydationen und Hydrolysen in Frage kämen.

So interessant vom theoretischen Standpunkt auch die Empfindlichkeit ist, mit der das Osmium in seinen Verbindungen auf scheinbar so geringfügige Unterschiede der Valenzverhältnisse, wie sie zwischen Cyclohexen und Cyclopenten bestehen, anspricht, so vermindert die Tatsache ihrer Zersetzlichkeit die Brauchbarkeit dieser Verbindungen zur Abscheidung und Erkennung von Olefinen.

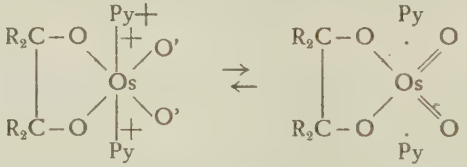
Darstellung und Konstitution der Pyridinaddukte.

Für den oben erwähnten praktischen Zweck eignen sich ausgezeichnet die Pyridinaddukte der Monoester (II), die sämtlich beständig sind und sich in schönen, typischen Kristallformen abscheiden lassen. Hierbei stellt man zweckmäßigerweise die zersetzlichen Monoester überhaupt nicht dar, sondern bringt die drei Komponenten Olefin, Osmiumtetroxyd und Pyridin gleichzeitig zur Reaktion. Voraussetzung ist dabei, daß das Osmiumtetroxyd nicht mit Pyridin als ungesättigter Verbindung reagiert. Der Versuch zeigt, daß dies jedenfalls nicht in nennenswerter Weise geschieht. Zwar gelang es Criegee aus wäßriger Lösung eine Pyridin-Osmiumtetroxydverbindung zu isolieren; aber diese ist, wie ihr starker Geruch nach Osmiumtetroxyd und Pyridin zeigt, lediglich eine lockere Molekülverbindung. Auf dem beschriebenen Wege wurden in ätherischer Lösung eine Reihe neuer Pyridinaddukte dargestellt und zwar von folgenden Kohlenwasserstoffen: Äthylen, Propylen, Pinen, Camphen, Tetramethyläthylen, Cyclohexen, Stilben. Hierbei ließ sich auch das Pyridin ersetzen durch Dipyridyl, von dem ein Molekül an die Stelle zweiter Pyridinmoleküle tritt. Mit dieser Base wurden noch die entsprechenden Verbindungen des Cyclohexens und des Pinens dargestellt. Bei den Pyridinaddukten reagierten alle Kohlenwasserstoffe mit Ausnahme von Pinen unter Bildung ausgezeichnet kristallisierter Verbindungen. Das Pinenaddukt dagegen schied sich aus der ätherischen Lösung überhaupt nicht ab und hinter-

blieb nach Abdunsten des Äthers als öliger Rückstand. In diesem Falle erwies sich der Ersatz des Pyridins durch Dipyridyl von Vorteil; mit diesem bildete auch Pinen ein schwerlösliches festes Addukt.

Mit der direkten Darstellung der Pyridinaddukte aus den drei Komponenten, Olefin, Osmiumtetroxyd und Pyridin, ist also ein ausgezeichnetes Mittel zur Abscheidung und Identifizierung von Olefinen gegeben.

Unter den physikalischen Eigenschaften ist die Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln eine, die aufs engste mit dem Aufbau der betreffenden Verbindung zusammenhängt. Es war sehr überraschend, daß die Pyridinaddukte mit kleinerem Molekül, wie die des Tetramethyläthylens, des Äthylens, Cyclohexens, im Gegensatz zu den Monoestern sich in Wasser spielend lösten. In organischen Lösungsmitteln verhielten sich beide Verbindungstypen ähnlich: In Chloroform waren sie im allgemeinen ausgezeichnet löslich, in Äther, Cyclohexan, Petroläther schwer, in Benzol mittelmäßig. Dagegen lösen sich die Monoester im Gegensatz zu ihren Pyridinaddukten in Wasser überhaupt nicht. Leichte Löslichkeit in Wasser ist jedoch immer nur bei ausgesprochen polarem Bau einer Verbindung zu beobachten. Die geringe Leitfähigkeit der wäßrigen Lösung schließt eine salzartige Natur aus. Sie ist wohl auf geringe Mengen von Zersetzungsprodukten — die Lösungen riechen immer schwach nach Pyridin — zurückzuführen. Eine einzige Formulierung würde dieser auffallenden Eigenschaft der Pyridinaddukte gerecht werden: eine betainartige:

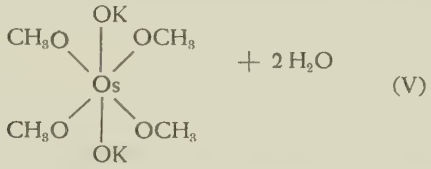


Dabei ist zu bedenken, daß nach den neueren Forschungen unter dem alten Begriff „koordinative Bindung" recht verschiedene Valenzkräfte zusammengefaßt sind: sowohl rein polare Anziehungskräfte zwischen Dipolen als auch echte durch Elektronenpaare bewirkte homöopolare Bindungen. In diesem Sinne bedeutet die neue Formulierung lediglich eine speziellere Deutung der alten Formel. Endgültige Entscheidung dürften in dieser Frage jedoch erst eingehende physikalische Untersuchungen bringen.

Nichtringförmige Osmiumsäureester.

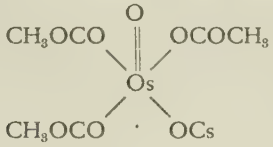
Beim Betrachten der Formeln der behandelten Verbindungen fällt vor allem der ringförmige Aufbau dieser Ester der Osmiumsäure auf.

Um den Einfluß dieser Ringschlüsse auf den Charakter der Verbindungen zu studieren, ist es notwendig, sie mit nichtcyclischen Estern ohne Ringschlüsse zu vergleichen. Die Untersuchungen zeigten, daß von derartigen Verbindungen zwei Reihen möglich sind: einmal die eigentlichen Ester von einwertigen Alkoholen, sodann entsprechende Verbindungen mit einwertigen organischen Säuren, also gemischte Anhydride der Osmiumsäure. Es gelang, diese Verbindungen in reinem Zustande nur in Form ihrer Salze zu isolieren. Genauer untersucht wurden das von der Tetramethylosmiumsäure sich ableitende Kaliumsalz von der Formel:



(V)

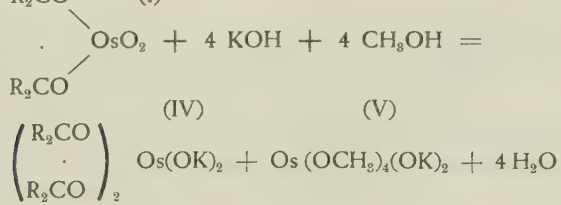
und das von der Triacetylosmiumsäure sich ableitende Cäsiumsalz:



(VI)

Obwohl das Tetramethylestersalz (V) sich in seinem Bau an die Diestersalze (IV) anschließt, während die Acetylverbindung (VI) ein davon abweichendes, am meisten noch an die freien Diester erinnerndes Formelbild zeigt, haben beide sowohl in ihren Bildungsweisen, als auch in ihren Eigenschaften viel Gemeinsames und gehen leicht in einander über. Charakteristisch sind für beide Verbindungen die blauen Lösungen, und zwar des Methylestersalzes (V) in Methanol, der Acetylverbindung (VI) in Eisessig. Die Farbe ist bei beiden Verbindungen ziemlich ähnlich, jedoch bei der Acetylverbindung etwas tiefer. Diese Lösungen entstanden unter folgenden Bedingungen:

1. Die der Methylverbindung (V) bildet sich bei der bereits bekannten Hydrolyse von Monoestern zu Diestersalzen mit methylalkoholischer Kalilauge:



2. Beim Behandeln von Kaliumosmiat mit Methanol löst sich dieses mit blauer Farbe; dasselbe ist in Eisessig der Fall.

3. Die Lösungen von Osmiumtetroxyd in Methanol und Eisessig sind beide farblos. Versetzt man die methylalkoholische Lösung mit Alkali, so wird das Osmium alsbald zur sechswertigen Stufe reduziert. Es tritt zunächst eine braune Zwischenfarbe ein, wohl auf überosmiumssaures Kalium oder einem Methylderivat dieser Verbindung zurückzuführen, dann ändert sich die Farbe über grün schließlich nach blau. Versetzt man die Eisessiglösung von Osmiumtetroxyd mit einem Reduktionsmittel wie Hydrochinon, so tritt überhaupt keine Reaktion ein, erst nach Zusatz von Alkaliacetat, das dem Alkalihydroxyd bei der Methanollösung entspricht, bildet sich ebenfalls wieder eine blaue Eisessiglösung.

4. Schließlich gehen beide Verbindungen ineinander über: Wenn man die Methanollösung mit überschüssigem Eisessig versetzt, entsteht die Acetylverbindung, wenn man die blaue Lösung des Acetylkörpers mit überschüssiger methyl-alkoholischer Kalilauge behandelt, bildet sich der Methylkörper.

Zur Darstellung des tetramethylosmiumsauren Kaliums (V) ist allein die Bildungsweise 3) geeignet. Hat man hierbei eine ausreichende Konzentration der Reagentien angewandt, so fällt bei Gegenwart von viel überschüssigem Alkali ohne weiteres der Methylkörper aus. Reibt man während des Reduktionsvorganges schon mit einem Glasstab an, so erhält man sofort die Verbindung in schönen rombischen grasgrünen Plättchen. Unterläßt man das Anreiben, so fällt vielfach zunächst ein amorpher brauner Niederschlag aus, der jedoch im Laufe einiger Stunden bis Tage auch in dieselben Kristalle übergeht. Zur Darstellung der blauen Acetylverbindung (VI) ist die Reduktionsmethode nicht verwendbar; denn neben der gewünschten Verbindung entstehen vor allem auch niedere Reduktionsprodukte. Dagegen ist die Überführung des Methylkörpers mit Eisessig in den Acetylkörper ausgezeichnet dafür geeignet. Man übergießt das grüne Methylestersalz (V) mit Eisessig, digeriert bis zur Lösung und versetzt zur Abscheidung der Verbindung (VI) mit dem doppelten Volumen an Äther, dann kristallisiert die Acetylverbindung in kupfersulfatfarbenen Kriställchen aus, bald jedoch scheidet sich auch Kaliumacetat ab, von dem das Kaliumsalz des Acetylkörpers nur schwer zu trennen ist.

Ersetzt man Kalium durch Natrium, so sind die Vorgänge genau dieselben, nur sind die Natriumverbindungen leichter löslich. Bei der Darstellung des Methylestersalzes des Cäsiums läßt sich die vorübergehende Bildung des amorphen Niederschlages nicht wie beim Kalium vermeiden, auch dieser geht jedoch, wenn man das Reaktionsgemisch mit viel Äther versetzt, im Verlaufe mehrerer Tage in sehr schöne smaragdfarbene Prismen über. Die Analysen des Kaliumsalzes und des

Cäsiumsalzes zeigen, daß das erste mit zwei Molekülen Wasser, das zweite dagegen wasserfrei auskristallisiert. Die Cäsiumverbindung geht genau wie die Kaliumverbindung mit Eisessig in einen blauen Acetylkörper über. Zur analytischen Untersuchung bietet diese Verbindung gegenüber dem Kaliumsalz einige Vorteile:

1. Sie ist in Eisessig erheblich schwerer löslich und scheidet sich daraus in guter Ausbeute cäsiumacetatfrei ab.

2. Sie ist erheblich weniger hygroskopisch.

3. Aus der Eisessiglösung erhält man beim Eingießen in sehr viel Äther die Verbindung in derben quadratischen Plättchen. Diese lösen sich nur sehr langsam wieder in Eisessig auf und sind dadurch leicht von dem mit-auskristallisierten Cäsiumacetat zu trennen.

Bei dem Versuch, an Stelle des Methylalkohols zur Esterbildung andere Alkohole anzuwenden, zeigt sich, daß jener eine Ausnahmestellung einnimmt. Mit Kaliumosmiat reagieren die anderen Alkohole überhaupt nicht. Versucht man die Verbindungen nach der Reduktionsmethode darzustellen, so erhält man lediglich amorphe braune Niederschläge. Im Falle des Äthylalkohols geht dieser bald in schwarze Reduktionsprodukte über. Bei Anwendung von Butanol oder Isoprylalkohol dagegen gehen die entstandenen Niederschläge mit dem bei der Reduktion entstandenen Wasser bald in Kaliumosmiat über. Daß wir es jedoch in den Niederschlägen mit den homologen Verbindungen zu tun haben, geht daraus hervor, daß sie sich in sehr viel von ihrem Alkohol mit einer ähnlichen Farbe — blaugrün — auflösen. Offenbar liegt das Gleichgewicht:

$$K_2OsO_4 + 4\,ROH \rightleftarrows Os(OR)_4(OK)_2 + 2\,H_2O$$

nur bei der Methylverbindung einigermaßen zugunsten des Esters.

Dagegen war bei der Verwendung von Propionsäure sowohl wie bei der von Isobuttersäure kein wesentlicher Unterschied gegenüber der von Essigsäure festzustellen: Auch sie lösten Kaliumosmiat mit blauer Farbe.

Charakteristisch für die isolierten Salze ist ihre außerordentliche Wasserempfindlichkeit.

Beim freien Stehen an der Luft gehen die Methylestersalze sehr schnell in Kaliumosmiat über, die Acetylverbindungen bilden schwarze Zersetzungsprodukte. Die Methylestersalze sind in indifferenten Lösungsmitteln völlig unlöslich und werden von diesen auch aus ihrer methanolischen Lösung gefällt. Dagegen sind die Acetylverbindungen in indifferenten Lösungsmitteln wie Benzol verhältnismäßig gut löslich, wenn diesen etwas Eisessig zugesetzt wird.

Die wichtigste allen diesen Verbindungen gemeinsame Reaktion ist ihr glatter Übergang mit Diolen in die Diester (III) bezw. deren Salze. Da diese niemas blau, sondern hellgrün bis rot gefärbt sind, ist

am Farbumschlag allein schon das Eintreten oder Nichteintreten einer Reaktion mit einer Dioxyverbindung zu erkennen. Das ermöglicht übrigens auch die einwandfreie Unterscheidung der geschilderten blauen Lösungen von ebenfalls vielfach ähnlich gefärbten kolloidalen Lösungen des Osmium-dioxyds.

Versucht man in Analogie zu den Salzen der Diester durch Ansäuern aus den blauen Lösungen ihre entsprechenden freien Säuren bezw. Anhydrosäuren darzustellen, so gelingt dies nicht. Im Falle der Acetylverbindung erhält man, wenn man ihre Eisessiglösung vorsichtig mit einer stark verdünnten Lösung von konzentrierter Schwefelsäure oder Überchlorsäure in Eisessig versetzt, nach einiger Zeit lediglich schwarze Zersetzungsprodukte. Versucht man die blaue methylalkoholische Lösung des Methylkörpers durch Einleiten von Kohlensäure zur freien Säure zu neutralisieren, so gelingt das im Gegensatz zu den Diestersalzen ebenfalls nicht. Die blaue Lösung bleibt unverändert. Offenbar ist die zu Grunde liegende Säure stärker als Kohlensäure. Neutralisiert man dagegen diese Lösung mit Eisessig, so erhält man etwa am Äquivalenzpunkt eine Lösung von olivengrüner Farbe. Dieselbe Lösung wird gewonnen bei der Reaktion der blauen Acetylverbindung mit neutralem Methylalkohol. Diese grünen Lösungen zersetzen sich in kurzer Zeit unter Dunkelfärbung und schließlicher Abscheidung von schwarzen Flocken von Osmiumdioxyd, mit überschüssigem Eisessig bezw. methylalkoholischer Kalilauge gehen sie in bekannter Weise wieder in die blauen Lösungen über. Neutralisiert man die blaue Lösung mit einer durch Auflösung von konzentrierter Schwefelsäure in viel Methanol erhaltenen Methylschwefelsäurelösung, so erfolgt am Äquivalenzpunkt ein glatter Umschlag von blau nach braunrot. Neutralisiert man dagegen nur bis dicht zum Umschlagspunkt und versetzt diese Lösung mit Eisessig, so erhält man wiederum die grüne Lösung, die jedoch mit überschüssigem Eisessig nicht mehr die blaue Lösung der Acetylverbindung liefert; erst beim nachträglichen Zusatz eines Alkaliacetates tritt der Farbumschlag von grün nach blau auf, ein weiterer Beweis dafür, daß für die Entstehung der blauen Acetylverbindung Alkaliacetat unbedingt erforderlich ist. Alle diese Lösungen, sowohl die grünen als auch die braunrote, die den freien Methylester enthalten könnten, zersetzen sich innerhalb kurzer Zeit zu Osmiumdioxyd. Vorher aber haben sie noch — und das gilt auch für die schon veränderten Lösungen — die Fähigkeit mit Diolen zu reagieren. Um schließlich bei Ausschluß von Lösungsmittel den freien Methylester zu erhalten, wurde das grüne Methylestersalz mit Benzol überschichtet und tropfenweise solange mit Eisessig versetzt, bis schließlich an der beginnenden Blaufärbung der Benzolschicht der Beginn der Bildung der blauen Acetylverbindung und damit der Endpunkt der Neutralisation zu erkennen war. Dabei

verwandelte sich das grüne Methylestersalz in ein braunes langsam kristallisierendes Öl, das neben dem gebildeten Kaliumacetat auch den gesuchten freien Methylester enthalten sollte. Diese Masse ging jedoch in keinem organischen Lösungsmittel, nicht einmal in Methylalkohol mehr, in Lösung. Dennoch lieferte die Suspension in Methylalkohol nach Zusatz von Diol langsam unter Auflösung den Diester. Bei einigem Stehen zersetzte sich jedoch diese Substanz genau so wie die vorher beschriebenen Lösungen. Die Eigenschaften gerade dieses letzten Körpers sprechen für eine weitgehend eingetretene Polymerisation.

Aus allen diesen Versuchen sehen wir, daß die Darstellung der freien nichtcyclischen Osmiumsäureester außerordentlich schwierig, wenn nicht unmöglich ist. Sie schließen sich in ihrem Verhalten — Polymerisation und anschließende Zersetzung — offenbar nicht an die Diester, sondern an die freie Osmiumsäure an. Der Polymerisation der freien nichtcyclischen Ester entspricht der Übergang der Osmiumsäure in das braune kolloidale Osmiumtrioxyd.

Der Reduktion der freien Ester zu Osmiumdioxyd geht möglicherweise ebenso wie bei dem Osmiumtrioxyd eine Disproportionierung des sechswertigen Osmiums zu vier- und achtwertigem voran.

Daraus muß man den Schluß ziehen, daß die Beständigkeit der freien Diester (III) lediglich auf die ringförmige Struktur dieser Verbindungen zurückzuführen ist.

Bildungsbereich der Diester.

Die Anwendung der nichtcyclischen Alkyl- und Acylosmiate zur Darstellung der Diester besitzt vier wichtige Vorzüge vor der Reaktion der Diole mit Kaliumosmiat.

1. Viele Diole, die in Wasser nahezu unlöslich sind, lösen sich in Metanol und Eisessig leicht.

2. Es kann unter Ausschluß von Wasser gearbeitet werden, gegen das manche Diester sehr empfindlich sind.

3. Vielfach lassen sich bei Anwendung des Methylestersalzes die entstehenden Verbindungen in Form direkt ausfallender schwerlöslicher Estersalze isolieren.

4. Der schon erwähnte charakteristische Farbumschlag gestattet ohne weiteres schon Aussagen darüber, ob Diesterbildung eingetreten ist oder nicht. Nach dieser qualitativen Methode wurden zunächst eine große Reihe von Dioxyverbindungen untersucht. Die nachfolgenden Reaktionen wurden mit dem Methylestersalz ausgeführt.

Tabelle der Diestereaktion.

Substanz	Ausfall der Reaktion	Reaktionsprodukte
I. Aliphatische Diole.		
1. Äthylenglykol	+	hellrosa Kristallblättchen des Salzes
2. Pinakon	+	grüne Lösung
3. (1,3) Propylenglykol	—	—
4. Pentaerythrit	+	
II. Cyclische Diole.		
5. cis-Cyclopentandiol (1,2)	+	hellrosa Salz
6. trans-Cyclopentandiol	—	—
7. cis-Cyclohexandiol (1,2)	+	ziegelroter Niederschlag
8. trans-Cyclohexandiol (1,2)	+	„
9. cis-Diphenylacenaphtendiol	+	erst nach Erwärmen, braune Nadeln
10. trans-Diphenylacenaphtendiol	—	auch nach längerem Erwärmen keine Reaktion
11. cis-Diphenyldihydrophenanthrendiol (VII)	+	grüner Niederschlag
12. trans- „	—	—
13. cis-Dekalindiol (9, 10)	+	braune Nadeln
14. trans- „	—	—
15. Benzrinakon (siehe S. 6)	+	Dunkelfärbung der Lösung unter Abscheidung schwarzer Flocken
III. Phenole.		
16. Brenzkatechin	+	braune Nadeln
17. Alizarin	+	tief dunkle Lösung
IV. Dicarbonsäuren und Oxycarbonsäuren.		
18. Malonsäure	+	hellrosa Niederschlag
19. Malonester	—	—
20. Salicylsäure[4])	+	hellrosa Niederschlag
21. Phtalsäure	—	—
22. Maleinsäure	—	—
23. Oxalsäure	+	hellrosa Niederschlag
V. Zucker.		
24. Mannose	+	hellgrüner Niederschlag
25. Glukose	+	Braunfärbung
26. Fruktose	+	„
27. Sacharose	+	rosa Niederschlag, wird von Eisessig zerstört, unter Bildg. d. blauen Lösg.

4) C 1916 II 1011.

Aus den in der Tabelle angeführten Beispielen ergeben sich folgende Regelmäßigkeiten:

Zunächst zeigt sich, daß den Diestern entsprechende Verbindungen sich nicht nur mit (1,2)- sondern auch mit (1,3)-Diolen bilden, wenn diese eine zur Bildung eines Sechsringes geeignete durchschnittliche Lage besitzen, weiterhin aber auch, daß für die Ringschlüsse die Art der in Reaktion tretenden (OH)-Gruppen gleichgültig ist, daß phenolische (OH)-Gruppen sowie die der Carboxylgruppen sich im wesentlichen völlig gleich den alkoholischen verhalten. Über diese letztere Tatsache sind allerdings schon frühere Beobachtungen vorhanden[5]): so wurde eine Disalicylsäureverbindung der Osmiumsäure von G. A. Barbieri dargestellt.

Betrachten wir zunächst die aliphatischen Diole, so treten bei den (1,2)-Diolen keine Eigentümlichkeiten auf; sie reagieren in normaler Weise. Dagegen fällt auf bei den (1,3)-Diolen der Unterschied zwischen dem (1,3)-Propylenglykol und dem Pentaerythrit. Dieser klärt sich leicht dadurch auf, daß bei derartigen Verbindungen wie dem (1,3)-Propylenglykol unter der Wirkung abstoßender Kräfte die polaren Gruppen unter den verschiedenen möglichen Konstellationen die der Transstellung bevorzugen. Eine derartige Ausrichtung ist beim Pentaerythrit nicht möglich: wie man die Gruppen auch anordnet, es befinden sich immer zwei Hydroxylgruppen in einer zum Sechsringschluß geeigneten Lage. Zu der Reaktionsträgheit des (1,3)-Propylenglykols steht im Gegensatz der glatte Umsatz der Malonsäure, deren Hydroxylgruppen bei der gleichen freien Drehbarkeit ihrer Kohlenstoffatome eine ähnliche Stellung bevorzugen müßten. Jedoch ist trotz der qualitativen Analogie der Vergleich von Säuren mit Alkoholen nicht in dem Maße möglich, zumal die Säuren in der alkalischen blauen Lösung in Form ihrer Ionen vorliegen. Unter den ringförmigen Verbindungen zeigt sich im allgemeinen, daß nur die (1,2)-cis-Diole reagieren und nicht die Transverbindungen. Nur das Cyclohexantransdiol bildet eine Ausnahme. Es reagiert genau so glatt wie das Cisdiol unter Bildung eines schwer löslichen Estersalzes. Das erklärt sich aus der Beweglichkeit des Cyclohexansystemes, das die Transverknüpfung mit einem Fünfringsystem beinahe spannungsfrei erlaubt. Dennoch zeigt der isolierte freie Diester auffallende Unterschiede von der Cisverbindung, die offensichtlich mit der Ringspannung zusammenhängen. Er wird erstens von Wasser sehr schnell hydrolysiert. In diesem löst er sich ebenso wie die Cisverbindung leicht auf und kann sofort hinterher wie diese mit Chloroform ausgeschüttelt werden. Wartet man jedoch nur wenige Minuten, so ist dies nur noch bei der Cisverbindung möglich. Die Transverbindung hat sich unter Abscheidung von schwarzem kolloidalen Osmiumtrioxyd hydrolytisch zersetzt. Das

5) siehe Anm. 4.

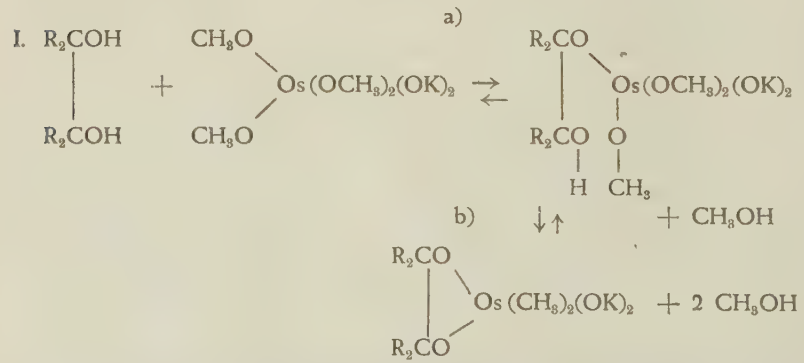
unterscheidet jedoch den Transester nicht von allen anderen Diestern. Der Äthylenglykoldiester wird sogar noch schneller hydrolysiert. Dagegen ist er gegen Methanol ebenso wie alle anderen Diester beständig. Die Diester mit kleinem Diolrest lösen sich alle in Benzol, Chloroform und Methanol mit roter Farbe, der Transdiester in Benzol, Chloroform, Cyclohexan ebenfalls mit roter Farbe, dagegen in Methanol mit grüner. Aus der entstandenen grünen Lösung kann der Diester nicht wieder gewonnen werden: Sie zersetzt sich bald unter Abscheidung schwarzer Flocken und zeigt also die Eigenschaften der grünen den freien Methylester enthaltenden Lösungen. Danach muß man annehmen, daß das Gleichgewicht:

$$\begin{matrix}\text{freier Methylester} \\ + \text{ Diol}\end{matrix} \quad \begin{matrix}\rightarrow \\ \leftarrow\end{matrix} \quad \begin{matrix}\text{Diester} \\ + \text{ Methanol}\end{matrix}$$

allein bei der Transverbindung weitaus auf der linken Seite liegt. Die Einschränkung der Beweglichkeit des Cyclohexansystemes, wie sie beim Diphenyldihydrophenanthrendiol der Fall ist, verhindert erwartungsgemäß bei der Transverbindung jede Reaktion.

Wir haben aus den Beobachtungen an den freien Diestern noch festgestellt: Die Tendenz zur Ringbildung ist bei den Salzen größer als bei den freien Verbindungen, sie ist ferner größer in Methanol als in Wasser.

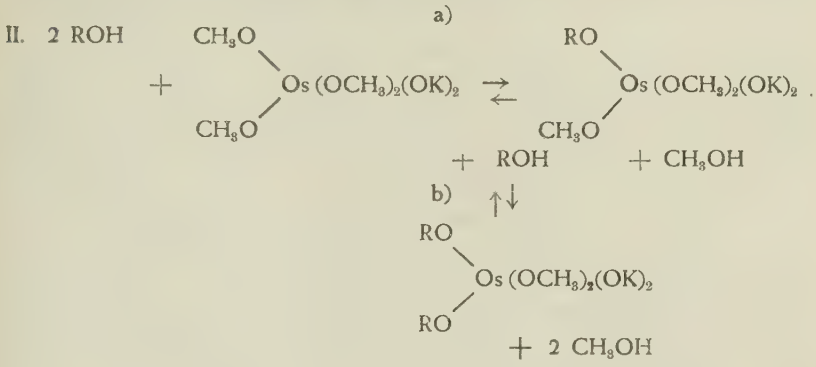
Zum Verständnis des Tatsachenmaterials ist die Betrachtung der Mechanismen dieser Reaktion erforderlich. Die Bildung der Diester aus dem Tetramethylestersalz ist das Ergebnis eines Estergleichgewichtes. In diesem ist die Annahme folgender Teilvorgänge berechtigt (Wir betrachten nur die Bildung eines Ringes):



Zur Abschätzung der Geschwindigkeitsverhältnisse ziehen wir die leichter übersehbaren Umesterungsvorgänge mit einwertigen Alkoholen

6) B. 46, 2612, 1913.

heran. Entsprechend der Diesterbildung betrachten wir die Umesterung von zwei Methoxylgruppen und zwar ebenfalls in zwei Stufen:



In erster Annäherung sei es erlaubt, sowohl für die Hin- als auch für die Rückreaktionen der beiden Umesterungsstufen die gleichen Aktivierungsenergien anzunehmen. Dann sind die Einzelgeschwindigkeiten annähernd nur noch den Konzentrationen der konkurrierenden Alkohole proportional. Bei Zusatz nur einer zur Umesterung äquivalenten Menge zu der „blauen Lösung" ist wegen des großen Überschusses des als Lösungsmittel vorliegenden Methanols die Umesterungsgeschwindigkeit sowohl in der ersten als auch in der zweiten Stufe mit Alkohol (ROH) außerordentlich gering, sodaß es praktisch zu gar keinem Umsatz kommt. Daher verändert sich die Farbe der „blauen Lösung" erfahrungsgemäß auch nicht bei Zusatz von etwas einwertigem anderen Alkohol oder eines zum Ringschluß sterisch nicht geeigneten Diols. Vergleichen wir nun mit der Umesterung mit einwertigem Alkohol die mit einem zum Ringschluß befähigten Diol, so dürfte bei denselben Konzentrationen die Hinreaktion des ersten Teilvorganges (Ia) ebenfalls mit sehr viel geringerer Geschwindigkeit verlaufen, als die Rückreaktion. Dagegen muß die zweite Teilreaktion (Ib) auf dem Hinwege erheblich schneller verlaufen, als beide Rückreaktionen; denn für beide Rückreaktionen ist zunächst die Annäherung je eines Methylalkoholmoleküls erforderlich, während die in Reaktion tretende zweite Hydroxylgruppe des halb veresterten Diolmoleküls sich schon von vornherein in einer zur Reaktion günstigen Lage befindet. Das bedeutet, daß zwar die Bildung des ersten Reaktionsproduktes (Ia) mit sehr geringer Geschwindigkeit erfolgt, daß es sich aber praktisch dann überhaupt nicht mehr in das Ausgangsprodukt zurückwandelt, sondern wegen der bei weitem größeren Geschwindigkeit der zweiten Hinreaktion auf ihrem Wege quantitativ in das Diestersalz übergeht. Prinzipiell ähnliche Verhält-

nisse wird man auch bei der Bildung der Diester in der wäßrigen Lösung von Kaliumosmiat anzunehmen haben. Wesentlich gleiche Gründe sind auch für die Beständigkeit der freien Diester gegenüber Wasser und Methylalkohol verantwortlich zu machen. Weshalb sich jedoch der Diester des Äthylenglykols gegenüber Wasser anders verhält als gegenüber Methylalkohol, darüber lassen sich keine sicheren Annahmen machen. Zerlegen wir die Ringschlußreaktion in der wäßrigen Lösung ebenfalls in zwei Stufen, so liegt das Teilgleichgewicht der ersten Veresterungsstufe sicherlich noch erheblich ungünstiger als das entsprechende (Ia) der blauen Lösung; das ergibt sich daraus, daß die nichtcyclischen Estersalze auch bei Gegenwart eines großen Überschusses an dem betreffenden Alkohole von geringen Megen Wasser quantitativ verseift werden. Ob das jedoch größenordnungsgemäß gegenüber der Ringschlußreaktion eine Rolle spielen kann, ist zweifelhaft. Für das unterschiedliche Verhalten gegenüber Wasser und Methylalkohol könnte auch von Bedeutung sein, daß die im einen Falle entstehende Osmiumsäure sich erheblich schneller zersetzt, als der im anderen Falle auftretende freie Methylester. Der schnelle weitere Zerfall der freien Osmiumsäure ist sicherlich für die entgültige und quantitative Hydrolyse dieser Verbindung ebenso wie für die anderer hydrolysierbarer Diester wesentlich; wäre er jedoch für das verschiedene Verhalten allein verantwortlich, dann müßte man auch erwarten, daß der Diester des Cyclohexantransdiols ebenfalls gegen Methylalkohol genau so beständig ist, weil er — schon im qualitativen Versuch erkennbar — von Wasser merklich langsamer zersetzt wird, als der des Äthylenglykols. Dennoch wird er auch von Methylalkohol zersetzt. Danach läßt sich das Verhalten des Äthylenglykoldiesters nicht auf die bisher betrachteten Einflüsse zurückführen. Es ist möglich, daß hier der verschiedene Solvatationszustand des im Gleichgewicht auftretenden Äthylenglykols in der wäßrigen und der methylalkoholischen Lösung eine Rolle spielt, dessen Einfluß gerade bei der Kleinheit des organischen Restes besonders hervortreten muß.

Man sieht, daß jedenfalls eine Reihe verschiedener Einflüsse sich überlagern, die bei der alleinigen Betrachtung der Ringschlußreaktion nicht erfaßt werden. Das gilt auch für die verschiedene Beständigkeit von Salz und freiem Ester, wie sie bei den Verbindungen des Cyclohexantransdiols beobachtet wurde. Bei der Schwerlöslichkeit des Salzes in methylalkoholischer Kalilauge wäre es denkbar, daß auch das Salz im Gleichgewichtsgemisch nur im geringen Maße vorläge und seine so gut wie quantitative Bildung lediglich auf die Überschreitung seines Löslichkeitsproduktes zurückzuführen sei. Dem widerspricht jedoch die schwache Rosafärbung der über dem Salz verbleibenden Mutterlauge sowie die tiefrote Färbung der übersättigten Lösung; wäre

tatsächlich das Methylestersalz in nennenswerter Menge vorhanden so müßte sich dessen charakteristische blaue Farbe bemerkbar machen. Es bleibt also nur der Schluß, daß das Salz tatsächlicher beständiger ist als der freie Ester. Es kann schließlich auch nicht ohne Bedeutung sein, ob der im Gleichgewicht vorliegende Stoff ein ungeladenes Molekül oder ein Ion ist. Aber in welcher Richtung sich das Gleichgewicht beim Übergang von der einen zur anderen Verbindung sich bewegen muß, darüber lassen sich wohl nach dem heutigen Stande der reaktionskinetischen Kenntnisse nicht einmal Vermutungen aufstellen. Allenfalls könnte man annehmen, daß der koordinativ nicht abgesättigte Ester (mit nur fünf besetzten Koordinationstellen) bei Reaktionen leichter angreifbar ist, als das koordinativ gesättigte Salz. Sind also die Eigenschaften der Diester und ihrer Salze auch noch nicht in allen Feinheiten verständlich, so genügen doch die zuerst angeführten Gleichgewichtsbetrachtungen (Gleichungen Ia und Ib) zum Verständnis der großen Unterschiede, wie sie zwischen den einzelnen Diestern bestehen. Auch bei der zum Ringschluß günstigen (1,2)-Stellung der Oxygruppen bewirkt die verschieden große Beweglichkeit der Kohlenstoffatome bis zur freien Drehbarkeit bei den aliphatischen Diolen, daß die Oxygruppen in der ersten Veresterungsstufe sich doch nicht ständig in einer zum Ringschluß geeigneten Lage befinden, und zwar bei den verschiedenen Diolen in verschiedenem Maße. Ferner bewirken die abstoßenden Kräfte bei den Diolen bei freier Drehbarkeit und auch bei Beweglichkeit von Ringsystemen eine Bevorzugung der Transkonstellationen, die eine verschiedene Erhöhung der Aktivierungsenergien bewirken müssen. Beim Cyclohexantransdiester muß noch ein weiterer Betrag an Aktivierungsarbeit wegen der Entstehung eines gespannten Ringsystemes aufgewandt werden. Das erklärt zwanglos die verschiedene Hydrolysenbeständigkeit angefangen vom leichtzersetzlichen Cyclohexandioltransdiester bis zum extrem beständigen Diester des Acenaphtendiols.

Offensichtlich ergeben sich hier dieselben Gesetzmäßigkeiten, die von Böeseken[6]) und seinen Schülern bei der Untersuchung der Gleichgewichte der cyclischen Acetonverbindungen und der cyclischen Borsäureester gefunden wurden, für deren Bildung ja auch ein analoger Mechanismus anzunehmen ist; desgleichen schließen sie sich an die von Criegee[7]) gefundenen Ergebnisse bei der kinetischen Bearbeitung der Glykolspaltung mit Blei-tetraacetat an. Die Gleichgewichtslage bei den Osmiumsäureestern ist aber offenbar erheblich günstiger für die Ringschlußreaktion als bei den analogen Verbindungen. Danach kann die Diesterreaktion ebenso wie die beschriebenen anderen Methoden zur Erkennung der relativen Lage von Oxygruppen dienen. Sie hat allen anderen voraus die außerordentliche Einfachheit der Durchführung als einer Farbreaktion.

Die nur qualitativ ausgeführten Reaktionen können in vielen Fällen ohne weiteres zu präparativen erweitert werden. Dabei ist es nicht nötig, von der blauen Lösung oder dem isolierten Methylestersalz auszugehn; es kann vielmehr zu dem frisch bereiteten das Methylestersalz enthaltenden Reaktionsgemisch ohne weiteres das Diol hinzugegeben werden. Dann löst sich das bereits ausgefallene Methylestersalz wieder auf und an seine Stelle tritt bald ein kristalliner Niederschlag der gesuchten Verbindung. Nach dieser Methode wurden die Kaliumsalze des Cyclohexantransdioldiesters und des Äthylenglykoldiesters dargestellt. Zur Gewinnung der freien Diester wurden die Salze im Scheidetrichter mit Äthylbromid als Extraktionsmittel überschichtet, sodann mit stark verdünnter Schwefelsäure, der im Falle des Äthylenglykols noch etwas Glykol beigegeben war, kurz umgeschüttelt, von der wäßrigen Schicht getrennt, nochmals umgeschüttelt, die Lösungen der Diester mit Chlorcalcium getrocknet und zur Isolierung im Vakuumexsiccator eingedunstet. Als Extraktionsmittel wurde Äthylbromid gewählt, weil es im Unterschied von Chloroform sich mit Wasser nicht emulgiert, sich sehr schnell von der wäßrigen Schicht trennt, und wegen seines niedrigen Siedepunktes leicht abgedunstet werden kann. Der Zusatz des Glykols im Falle des Äthylenglykols bewirkte — offenbar durch Gleichgewichtsverschiebung — eine erhebliche Ausbeuteerhöhung. Es ist noch zu erwähnen, daß bei dem Versuche, das Pinakon-diestersalz zu isolieren, in allerdings noch nicht sicher reproduzierbarer Weise, eine Verbindung erhalten wurde, die bei der Zersetzung mit Säuren den Monoester (I) lieferte. Es ist möglich, daß eine weitere Ausarbeitung dieses Versuches zu einer von den Monoestern (I) abgeleiteten Salzreihe führt. Wenn auch anzunehmen ist, daß das Gleichgewicht in den meisten Fällen bei den Diestern liegt, so wäre es doch möglich, daß unter besonderen Bedingungen das Löslichkeitsprodukt eines solchen im Gleichgewicht nur wenig enthaltenen Salzes überschritten wird und demgemäß sich das Gleichgewicht nach seiner Seite verschiebt.

Reaktionen starker organischer Basen mit Osmiumsäureestern.

Zur Kenntnis der Diester ist nach der Untersuchung ihres Bildungsbereiches die ihres stereochemischen Aufbaues zu unternehmen. Bei ihrer Koordinationszahl fünf ist eine Voraussage darüber von vornherein nicht möglich, wohl aber für ihre Salze mit der Koordinationszahl sechs. In Analogie zu Komplexverbindungen ist ein oktaedrischer Bau anzunehmen. Weiterhin sind bei dem Vorhandensein zweier koordinativ zweiwertiger Gruppen das Auftreten Stereoisomerer spaltbarer und nichtspaltbarer Natur vorauszusehn. Zum Zwecke der

optischen Spaltung müßte man zunächst versuchen, Diestersalze mit optisch aktiven Basen zu erhalten. Im Zusammenhang mit diesen Fragen ist es notwendig das Allgemeinverhalten von organischen Basen gegenüber Osmiumsäureestern zu studieren. Bekannt ist zunächst, daß Pyridin sowohl die Monoester wie die Diester in Pyridinaddukte umwandelt, und daß die Alkalilaugen umgekehrt alle anderen Osmiumverbindungen in die Diestersalze überführen. Wie wirken nun andere Basen? In einem orientierenden Versuche wurde Acenaphtendiolmonoester mit einer Reihe verschiedener Basen behandelt und zwar mit folgenden: Anilin, Nikotin, Strychnin, Piperidin, Cinchonin, Triäthylamin, Brucin. Unter ihnen wirkte anscheinend Strychnin überhaupt nicht ein. Piperidin wirkte in sehr heftiger Reaktion reduzierend, Triäthylamin und Brucin lieferten den Diester, die anderen wahrscheinlich Addukte, die aber bei ihrem wenig charakteristischen teilweise öligen Aussehn nicht näher untersucht wurden. Triäthylamin und Brucin sind, abgesehen vom Piperidin, die stärksten Basen unter den geprüften (Dissoziationskonstante: 10^{-4} gegenüber 10^{-6}—10^{-10} bei den anderen). Sie bewirkten aber lediglich die Bildung des Diesters, ohne ihn in das Salz überführen zu können. Auch gegenüber anderen Diestern verhielt sich Brucin genau so. Nur beim Zusammengießen von methylalkoholischen Lösungen von Brucin und von Äthylenglykoldiester trat ein auf Salzbildung hindeutender Farbumschlag von rot nach grün ein. Das beweist, daß in der scheinbaren Säurestärke der Diester recht große Unterschiede bestehn. Dennoch ließ sich auch vom Äthylenglykoldiester auf diesem Wege nicht sein Brucinsalz gewinnen. Das vom Brucin mitgeführte Kristallwasser bewirkte bald völlige Hydrolyse zu Osmiumtrioxyd. Dagegen gelang es die gesuchte Verbindung auf anderem Wege zu erhalten. Man kann nämlich zunächst analog dem Kaliumsalz des Tetramethylesters auch das des Brucins erhalten: wenn man die methylalkoholischen Lösungen von Osmiumtetroxyd und von Brucin zusammengibt und zur Erhöhung der Reduktionsgeschwindigkeit einen Tropfen methylalkoholische Kalilauge hinzufügt, treten im Laufe einiger Stunden grüne kugelige Kristallaggregate auf, die in Methanol unlöslich sind. Ihrer Analyse nach sind sie das Dibrucinsalz des Tetramethylesters. Beim Digerieren mit einer methylalkoholischen Lösung von Äthylenglykol gehen sie in ebenso geformte aber braun gefärbte Kristallaggregate über. Die Analyse ist ungefähr dieselbe geblieben, erlaubt aber keine Entscheidung, wegen der Ähnlichkeit der prozentualen Zusammensetzung. Dagegen zeigt der glatte Übergang mit methylalkoholischer Kalilauge in das Kalium, daß hier tatsächlich das gesuchte Brucinsalz vorliegt. Eine weitere Untersuchung der Verbindung unterblieb. Vorher wurden jedoch noch Versuche unternommen mit optischen aktiven quaternären Basen, z. B. der aus Nicotin durch Methylierung erhaltenen diquaternären. Diese bilden zwar wie die

Alkalilaugen Salze, erwiesen sich aber wegen ihrer Zersetzlichkeit und der außerordentlichen Löslichkeit der Salze zur optischen Spaltung nicht geeignet.

Versuche zur Darstellung nichtcyclischer Pyridinverbindungen der Osmiumsäure.

Wie die Salze des Tetramethylesters den Diestersalzen entsprechen, sollten auch Verbindungen möglich sein, die den Pyridinaddukten der Monoester (II) entsprechen: nichtcyclische Pyridinverbindungen der Osmiumsäure. Sie sollten ebenso, wie das Tetramethylestersalz mit Diolen Diester liefert, ihrerseits, mit Diolen Pyridinaddukte liefern. Einige Reaktionen deuten darauf hin, daß tatsächlich die gesuchten Verbindungen existieren. Versetzt man die blaue Lösung des Tetramethylestersalzes mit Pyridin, so schlägt die Farbe nach rot um. Desgleichen reagiert die blaue Eisessiglösung mit Pyridin unter Braunfärbung. Versetzt man eine Lösung von Osmiumtetroxyd in Methanol mit soviel Hydrazinhydrat, wie zur Reduktion des achtwertigen Osmiums zur sechswertigen Stufe erforderlich ist, so färbt sich die Lösung tief dunkel unter Abscheidung schwarzer Flocken von Osmiumdioxyd, ohne daß der Geruch nach Osmiumtetroxyd verschwindet. Potentiometrische Messungen von anderer Seite[8]) haben ergeben, daß tatsächlich das Osmium von Hydrazin sofort von der achtwertigen zur vierwertigen Stufe reduziert wird. Dasselbe ist in Eisessig der Fall. Setzt man zu diesen Lösungen jedoch Pyridin hinzu, so entstehen wieder die rote bezw. braune Lösung unter Auflösung der schwarzen Flocken. Ebenso kommt man zu ihnen, wenn man Osmiumtetroxyd in Methanol oder Eisessig zusammengibt. Offenbar wirkt das Pyridin in diesen Fällen derart, daß es das normalerweise ganz auf der rechten Seite liegende Gleichgewicht:

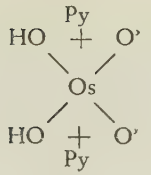
$$2\,OsO_3 \rightleftarrows OsO_2 + OsO_4$$

durch Bindung des Osmiumtrioxyds nach der linken Seite verschiebt. Versetzt man Osmiumtetroxyd in Pyridinlösung tropfenweise mit in Pyridin gelösten Hydrazinhydrat, so erwärmt sich die Mischung stark unter Stickstoffentwicklung, färbt sich dunkelrot und es setzt sich ein kristalliner Niederschlag ab von feinen braunen Nädelchen. Diese ergeben nach der Osmium- und Stickstoffbestimmung die Formel:

$$OsO_4H_2Py_2 \qquad \text{(VIII)}.$$

Das kann sowohl das einfachste Pyridinaddukt sein:

8) J. chem. oc. 54. 1324—28. (1932).



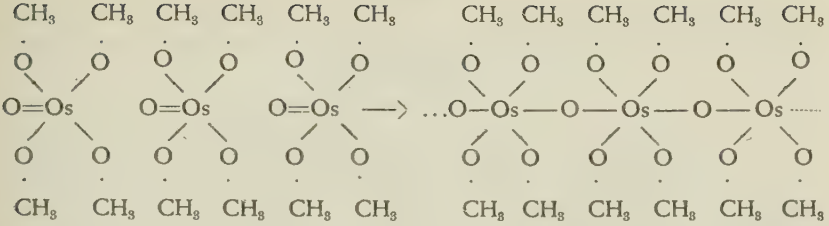
wie auch das isomere wasserfreie Pyridinsalz. In indifferenten Lösungsmitteln einschließlich des Pyridins ist die Verbindung völlig unlöslich; in Wasser geht sie mit brauner Farbe in Lösung. Ob hier eine Zersetzung zu Osmiumtrioxyd vorliegt oder nicht, ist ungewiß. Mit Methanol und Eisessig tritt wieder die Bildung der bekannten roten bezw. braunen Lösung ein. Die erste beschriebene Bildung aus den blauen Lösungen, wie auch der Farbunterschied — die Farbe der blauen Lösungen erwies sich vom Kation unabhängig — schließen salzartige Natur der den Lösungen zu Grunde liegenden Verbindungen aus. Es bleibt also nach den bisherigen Erfahrungen nur die eine den Pyridinaddukten der Monoester (II) entsprechende Formel übrig. Leider war ihre Isolierung bisher noch nicht möglich, sowohl bei Fällungsversuchen, als auch beim Eindunsten entstanden nur amorphe unreine Produkte. Wichtig ist jedoch, daß die rote Lösung mit Diolen genau so reagiert, wie es von nichtcyclischen Pyridinaddukten zu erwarten ist. Es entstehen Pyridinaddukte der Monoester (II). Genau untersucht wurde bisher nur die so aus Pinakon erhaltene Verbindung. Sie zeigte die richtige Zusammensetzung, aber merkwürdigerweise eine ganz andere Kristallform. Möglicherweise handelt es sich um ein Stereoisomeres, von denen ja bei oktaedrischer Anordnung mehrere zu erwarten sind. Qualitativ untersucht wurden noch die Reaktionen der roten Lösung mit Oxalsäure und Diphenyl-Acenaphtendiol. Dabei lieferte die Oxalsäure millimeterdicke rubinrote Kristalle, der Diol bronzefarbene Blättchen. Damit ist auch für die Pyridinaddukte ein zweiter Weg ausgehend vom Diol erschlossen.

Praktische Ergebnisse und theoretische Folgerungen.

Im ganzen ergeben die beschriebenen Untersuchungen, daß das von Criegee neu erschlossene Gebiet der Osmiumsäureester ein außerordentlich umfangreiches ist, das wahrscheinlich noch viele neue praktisch und theoretisch interessante Ergebnisse bringen wird. Als wesentliche praktische Ergebnisse dieser Arbeit stellten sich heraus die ausgezeichnete Eignung der Pyridinaddukte zur Abscheidung und Charakterisierung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, die Auffindung der nichtcyclischen Osmiumsäureester und ihre Verwendungsfähigkeit

zur Abscheidung und Erkennung von Diolen sowie zu Aussagen über die räumliche Lage von Oxygruppen in organischen Verbindungen.

Als Hauptergebnisse dieser Arbeit ergeben sich in theoretischer Hinsicht die Erkenntnis der Grenzen der Osmiumtetroxydaddition und die Gesetzmäßigkeiten in Bildung und Eigenschaften der Diester. Das eine ist eine wertvolle Ergänzung für die Chemie der Doppelbindung, das andere ein Beitrag zur Kenntnis der Zusammenhänge zwischen räumlichem Aufbau und Reaktionsverhalten von Verbindungen. Unter den verschiedenen Nebenergebnissen beanspruchen zwei besonderes Interesse. Das ist einmal die auf polaren Charakter deutende Wasserlöslichkeit der Pyridinaddukte, zweitens die auffallende Unbeständigkeit der nichtcyclischen freien Ester. Bei der neuen Formulierung der Pyridinaddukte auf Grund ihrer Löslichkeit in Wasser im Gegensatz zur Unlöslichkeit der Monoester ist unausgesprochen angenommen worden, daß in den Monoestern zwei Sauerstoffatome durch echte Doppelbindungen an das Osmiumatom gebunden sind; diese gingen dann bei der Pyridinaddition in einfache „semipolare" Bindungen über. Bei Annahme je eines Elektronenpaares für eine einfache Bindung und je zweier Elektronenpaare für eine Doppelbindung ergibt sich, daß die Gesamtzahl der Bindungselektronen sich nicht geändert hat, obwohl nach den neueren Anschauungen über die koordinative Bindung gerade bei solchen Verbindungen, in denen die angelagerten Gruppen tief in den Bau und die Eigenschaften eingreifen, die Auffüllung von Elektronenschalen die wesentliche Ursache für die Anlagerung sein sollte. Das legt die Frage nahe, ob nicht auch in diesen sogenannten Durchdringungskomplexen die Koodinationszahl im alten klassischen Sinne von Werner ihre Bedeutung besitzen kann, nämlich daß in ihr die räumliche Möglichkeit zur Bindung von anderen Atomen und Molekülen zum Ausdruck kommt. Zur Präzisierung dieser Fragen wäre die genaue Kenntnis der Quantenzahlen der Bindungselektronen sowie ihrer Koppelungsverhältnisse erforderlich. Zunächst einmal läßt sich der Begriff der Koordinationszahl im alten Sinne sehr gut auf die betrachteten Osmiumverbindungen anwenden, wenn wir auch vorerst davon absehen, welche physikalische Bedeutung ihr bei unseren Verbindungen wirklich zukommt. Das gilt sowohl für den Übergang der Monoester in die Pyridinaddukte als auch für den in die Diester. Schließlich könnte man sogar die Polymerisation der freien nichtcyclischen Ester der Osmiumsäure auf die Auffüllung der Koordinationszahl zurückführen. Zunächst ist genau wie für die Diester Wasserabspaltung anzunehmen unter Übergang der koordinativ gesättigten Säure in die koordinativ ungesättigte Anhydrosäure. Die Polymerisation dieser Verbindung ist nur aus dem Bestreben zur Wiederauffüllung der unbesetzten Koordinationsstelle zu erklären, etwa im Sinne folgender Formulierung:



Das steht auch mit dem Verhalten anderer Metallsäuren wie z. B. dem Übergang der Orthosäuren in die Pyrosäuren in Übereinstimmung. Unerklärlich ist dagegen die Beständigkeit der Diester trotz ihrer nur fünf besetzten Koordinationsstellen. Deshalb wurde auch von C r i e g e e eine dimere Formel in Erwägung gezogen. Die Molekulargewichtsbestimmung sprach dagegen eindeutig für die monomere Form. Das läßt sich nur dadurch erklären, daß der räumliche Aufbau der Diester eine Polymerisation verhindert. In dem unterschiedlichen Verhalten der cyclischen und nichtcyclischen Osmiumsäureester tritt eine Beziehung zwischen Koordinationszahl und räumlichem Aufbau zutage, die gerade im Hinblick auf die räumliche Bedeutung der Koordinationszahl von Interesse ist.

Praktischer Teil.

Analytisches.

Von den homologen Osmiumverbindungen eindeutiger Konstitution wurden lediglich Osmiumbestimmungen nach der von Criegee angegebenen Methode ausgeführt. Dabei wurde jedoch an Stelle von Chloroform Cyclohexan als Ausschüttelindikator für die jodometrische Titration und ein Schüttelzylinder an Stelle des Scheidetrichters als Titrationsgefäß angewandt. Für die nichtcyclischen Osmiumsäureverbindungen wurde das Osmium durch direkte Titration bestimmt, was möglich ist, da sie mit Wasser in Osmiat oder Osmiumsäure übergehen. Die eingewogene Menge wurde in den Schüttelzylinder übergespült, mit 10 cm^3 0,5 n-Kaliumjodidlösung und 5 cm^3 2 n-Schwefelsäure sowie 10 cm^3 Cyclohexan versetzt, umgeschüttelt und titriert. Dabei werden natürlich für ein Osmiumatom nur zwei Atome Jod in Freiheit gesetzt. Zur Konstitutionsaufklärung wurden außerdem noch Methoxyl-, Acetyl und Alkalibestimmungen durchgeführt, von den Pyridinosmiaten eine Stickstoffbestimmung. Zu den Alkalibestimmungen, zu denen Mengen zwischen 300 und 500 mgr Verwendung fanden, wurde die Substanz mit 2 cm^3-2n Schwefelsäure und 10 cm^3 3%iger Wasserstoffsuperoxydlösung zersetzt, das entstandene Osmiumtetroxyd in eine mit alkoholischer Kalilauge gefüllte Vorlage überdestilliert, die zurückbleibende Lösung von Alkalisulfat in einem gewogenen Platintiegel übergeführt, zunächst im Dampftrockenschrank eingedunstet, dann geglüht und gewogen. Die Methoxylbestimmung wurde nach Vieböck, die Acetylbestimmung nach Freudenberg — unter Zusatz von etwas Hydrazinsulfat zur Reduktion des Osmiums zu Osmiumdioxyd — durchgeführt.

Darstellung neuer Monoester.

Zur Darstellung wurden die zur Umsetzung gebrachten angegebenen Mengen von Osmiumtetroxyd und Olefin für sich in der Hälfte der angegebenen Lösungsmittelmenge gelöst und in Erlemeyerkolben zusammengegossen. Nach eintägigem Stehen wurden die erhaltenen Addukte abgesaugt, mit Lösungsmittel nachgewaschen und im Vakuumexsiccator über Chlorclacium und Aktivkohle getrocknet.

Neue Pyridinaddukte.

Darstellung: Es wurden je 10 cm^3 Äther, enthaltend 120 mg Osmiumtetroxyd, mit je 5 cm^3 Äther, enthaltend 80 mg Pyridin, zusammengegeben und die in 5 cm^3 Äther gelöste äquivalente Menge des Olefins hinzugefügt. Im Falle des Äthylens wurde ein durch Ein-

tropfen von Äthylenbromid auf mit Äthylalkohol bedecktes schwach erwärmtes verkupfertes Zink erhaltener Äthylengasstrom drei Stunden durch die Pyridin und Osmiumtetroxyd enthaltende ätherische Lösung hindurchgeleitet; die Ausbeute bezieht sich auf Osmiumtetroxyd. Für die Darstellung der Dipyridyladdukte wurde die doppelte Menge an Base, je 160 mg, angewandt.

Neue Monoester.

Olefin	mg Olefin	mg OsO_4	Lösungs-mittel	cm^3 Lösn.	mg Addukt	% d.Th.	Aussehn
Tetramethyl-äthylen	920	2200	Cyclo-hexan	50	2680	89	graubraune Nadeln
Cyclopenten	120	400	„	16	490	97	graubraune vieleck. Krist.
1,2 Dimethyl-cyclohexen	quali-tativ	—	„	—	—	—	dunkelbraune Nadeln
Cyclopenta-dien	2000	1000	Äther	20	1200	96	hellbrauner Niederschlag
(1,3) Cyclo-hexadien	2000	1000	„	20	1250	90	rußartiger Niederschlag
Pinen	700	1500	Cyclo-hexan	50	1800	72	braune Spieße

Analysen.

Addukt von Olefin	Einwage mg	n/10 cm^3 Thiosulf.	% Os beob.	% Os berechn.	Formel für berechn. Os — %
Tetramethyl-äthylen	21,59	2,61	56,7	56,4	$C_6H_{12}O_4Os$
Cyclopenten	26,09	3,24	59,5	59,2	$C_5H_8O_4Os$
1,2 Dimethyl-cyclohexen	20,87	2,28	52,2	52,2	$C_8H_{14}O_4Os$
Cyclopentadien	23,94	2,83	58,6	59,6	$C_5H_6O_4Os$
1,3 Cyclohexadien	29,01	3,33	57,0	57,1	$C_6H_8O_4Os$
Pinen	37,97	3,92	49,3	48,9	$C_{10}H_{16}O_4Os$

Neue Pyridin-Dipyridyladdukte.

Analyse.

Olefin	Addukt mg	% d.Th.	Einwage mg	$cm^3n/10$ Thiosulf.	%Os beob.	%Os ber.	Summ. Form	Aussehn
Äthylen	80	38,6	32,24	3,02	43,5	43,4	$C_{12}H_{14}O_4N_2Os$	braun-rot. Näd.
Propylen	—	—	30,24	2,68	42,3	42,1	$C_{13}H_{16}O_4N_2Os$	dunkel-rot. Näd.
Camphen	60	23,3	25,57	1,86	34,7	34,9	$C_{20}H_{26}O_4N_2Os$	hellbr. Sternch.
Tetramethyl-äthylen	160	68,6	27,46	2,20	38,4	38,5	$C_{16}H_{22}O_4N_2Os$	braun schwarz würfel-ähnl. Prism.
Cyclohexen	100	43,0	36,65	2,97	38,8	38,7	$C_{16}H_{20}O_4N_2Os$	braun-rote Sternch.
Stilben	28	100	26,43	1,78	32,1	32,2	$C_{24}H_{22}O_4N_2Os$	fleisch-farbene Sternch.
			Dipyridyladdukte.					
Cyclohexen	100	43,6	32,25	2,57	38,2	38,8	$C_{16}H_{18}O_4N_2Os$	gelb-brauner Niederschl.
Pinen	90	35,0	26,26	1,91	34,7	34,0	$C_{20}H_{24}O_4N_2Os$	gelb-brauner Niederschl.

Leitfähigkeitsmessungen an wässrigen Lösungen von Pyridinaddukten.

Die Bestimmungen erfolgten nur größenordnungsmäßig und daher ohne besondere Vorrichtungen zur Konstanterhaltung der Temperatur. Die Widerstände der Lösungen wurden in der üblichen Weise mit einer Brückenschaltung gemessen.

1. m/20 Lösung von Pyridinaddukt des Pinakonmonoesters:
   Widerstandskapacität des Leitfähigkeitsgefäßes: 0,238
   Widerstand der Lösung = 2100 Ω
   daraus errechnete spezifische Leitfähigkeit: 0,000132 $^1/\Omega$ cm
   Äquivalentleitfähigkeit: 1,32 $^1/\Omega$ cm

2. m/20 Lösung von Pyridinaddukt des Äthylenglykolmonoesters:
   Widerstandskapacität: 0,0664
   Widerstand der Lösung: 3600
   Spezifische Leitfähigkeit: 0,0000185 $^1/\Omega$ cm
   Äquivalentleitfähigkeit: 0,185 $^1/\Omega$ cm
3. Eine unter denselben Bedingungen gemessene n/10 Pyridinlösung zeigte den Widerstand: 5860
   und damit die Äquivalentleitfähigkeit· 0,113 $^1/\Omega$ cm
4. Zum Vergleich Äquivalentleitfähigkeiten echter Salze:
   n/10 KCl : 119,1 $^1/\Omega$ cm
   n/50 Pyridinhydrochlorid: 108,1 $^1/\Omega$ cm

Dikaliumsalz des Osmiumsäuretetramethylesters.

$$Os(OCH_3)_4\,(OK)_2 : 2H_2O = C_4H_{12}O_6OsK_2 \cdot 2H_2O$$

Darstellung: In einem Preglfilterbecher wurden 250 mg Osmiumtetroxyd in 5 cm^3 Methanol gelöst, dann mit 5 cm^3 2n-methylalkaholischer Kalilauge versetzt, sofort mit einem Glasstab bis zur beginnenden Kristallisation angerieben und ca. 10 Minuten zur Vollendung der Reaktion und Kristallisation stehen gelassen. Nach Absaugen unter Feuchtigkeitsausschluß und Nachwaschen mit Dioxan und Äther hinterblieben 400 mg Verbindung als grasgrüne rombische Plättchen: 73% Ausbeute der Theorie.

Analyse: Osmiumbestimmung durch direkte Titration.

Einwage: 47,18 mg, n/10 Thiosulf. 2,03 cm^3:
41,3% Os beob. 41,5% Os berechn.

Alkalibestimmung: Einwage 567,0 mg, K_2SO_4 208,9 mg
16,5% K beob. 16,9% K berechn.

Cäsiumsalz des Tetramethylesters.

$$Os(OCH_3)_4(OCs)_2 = C_4H_{12}O_6OsCs_2.$$

Die Darstellung wurde unter Anwendung derselben Mengen ausgeführt unter Verwendung methylalkoholischer Cäsiumhydroxydlösung. Es entstand ein brauner Niederschlag unter dunkelgrüner Mutterlauge. Nach Versetzen der Gesamtmasse mit 100 cm^3 Äther vermehrte sich die Fällung, und der Äther nahm hellgrüne Farbe an. Nach viertägigem Stehen war die amorphe Fällung in smaragdfarbene Prismen übergegangen, durch kurzes Waschen mit Methanol wurde vom Cäsiumhydroxyd befreit, und in einem über Phosphorpentoxyd getrocknetem Luftstrom getrocknet.

Analyse: Osmiumbestimmung durch direkte Titration:

Einwage 65,08 mg n/10 Thiosulf. 2,136 cm^3
31,4% Os beob. 31,2% Os berechn.

Dibrucinsalz des Tetramethylesters.

$Os(OCH_3)_4(OH)_2(C_{23}H_{26}O_4N_2)_2 = C_{50}H_{66}O_{14}N_4Os$

Die Darstellung erfolgte nach der im theoretischen Teil beschriebenen Methode in einem qualitativen Versuch. Aussehen: kugelförmige grüne Kristallaggregate.

Analyse: Osmiumbestimmung durch Verbrennung mit Chromschwefelsäure und Bestimmung des gebildeten Osmiumtetroxyds:

Einwage 28,92 mg n/10 Thiosulf. 1,02 cm^3
16,9% Os beob. 17,2% Os berechn.

Kaliumsalz des Acetylkörpers.

Darstellung: 400 mg des Kaliumsalzes des Methylkörpers wurden mit 5 cm^3 Eisessig unter gelindem Erwärmen bis zur Lösung digeriert, die entstandene tief blaue Lösung mit 10 cm^3 Äther versetzt, nach einer Stunde unter Feuchtigkeitsausschluß filtriert, mit Äther nachgewaschen und durch Hindurchsaugen trockener Luft getrocknet.

Aussehen: kupfersulfatfarbener Niederschlag.

Ausbeute: 343 mg = 85% der Theorie.

Cäsiumsalz des Acetylkörpers.

$Os(OCOCH_3)_3(OCs)O = C_6H_9O_8OsCs.$

Darstellung: 1000 mg des Cäsiumsalzes des Methylkörpers wurden in kleinen Portionen in bis zum Sieden erhitzten Eisessig eingetragen, die entstandene tiefblaue Lösung in 500 cm^3 Äther eingegossen; nach zweitägigem Stehen wurde vom Bodensatz abdekantiert, mehrfach mit Eisessig, dann mit Äther nachdekantiert und im getrockneten Luftstrom getrocknet.

Aussehen: himmelblaue quadratische Plättchen.

Ausbeute: 600 mg = 69% der Theorie.

Analyse: Osmiumbestimmung durch direkte Titration.

Einwage 54,82 mg n/10 Thiosulf. 2,056 cm^3
35,9% Os beob. 35,9% Os berechn.

Cäsiumbestimmung:

Einwage 513,0 m Cs_2SO_4 174,5 mg
24,9% Cs beob. 24,9% Cs berechn.

Acetylbestimmung:

Einwage 46,35 mg n/10 Barytlauge 2,642 cm^3
33,6% Acetyl beob. 33,2% Acetyl berechn.

Dipyridiniumsalz der Osmiumsäure.

$OsO_4H_2(C_5H_5N)_2 = C_{10}H_{12}O_4N_2Os$

100 mg Osmiumtetroxyd wurden in 5 cm^3 Pyridin gelöst, in kleinen Portionen 25 mg Hydrazinhydrat in 2 cm^3 Pyridin hinzugesetzt, das entstandene Reaktionsprodukt bis zum anderen Tage stehen gelassen, abgesaugt und mit Äther nachgewaschen.

Ausbeute: 1300 mg hellbraune Nädelchen = 79,9% der Theorie.

Analyse: Osmiumbestimmung durch direkte Titration lieferte einen viel zu hohen Wert; beigemengtes OsO_4 . . 2Py?

Daher Verbrennung mit Chromschwefelsäure und Bestimmung des gebildeten Osmiumtetroxyds:

Einwage 23,99 mg, n/10 Thiosulf. 2,41 cm^3,
46,1% Os beob. 46,2% Os berechn.

Stickstoffbestimmung:

Einwage 45,25 mg, V = 2,58 cm^3 N_2, p = 751 mm Hg T = 23,,4 C,
6,5% N eob. 6,7% berechn.

Dikaliumsalz des Cyclohexantransdioldiesters.

$Os_2C_6H_{10})_2(OK)_2 : 2H_2O = C_{12}H_{20}O_6OsK_2 : 2H_2O.$

120 mg Osmiumtetroxyd wurden zusammen mit 120 mg Kaliumhydroxyd in 3 cm^3 Methanol gelöst. Nach Bildung des Niederschlages des Methylestersalzes wurden 130 mg Cyclohexantransdiol hinzugegeben. Zunächst trat Auflösung des Methylkörpers ein, dann fiel der ziegelrote Niederschlag des Estersalzes unter einer schließlich fast farblos gewordenen Mutterlauge. Der Niederschlag wurde abgesaugt und zuerst mit Butanol, dann mit Äther gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 250 mg = 93,6% der Theorie.

Analyse: Osmiumbestimmung:

Einwage 26,06 mg, n/10 Thiosulf. 1,87 cm^3,
34,3% Os beob. 33,7% Os berechn.

Kaliumbestimmung:

Einwage 525,5 mg, K_2SO_4 163,9 mg,
14,0%K beob. 13,8% K berechn.

Dikaliumsalz des Äthylenglykoldiesters.

$Os(O_2C_2H_4)_2(OK)_2 = C_4H_8O_6OsK_2.$

Dieses Salz wurde genau analog der vorigen Vorschrift dargestellt.

Angewandt: 260 mg Osmiumtetroxyd und 60 mg Äthylenglykol.

Ausbeute: 290 mg Salz = 69,0% der Theorie.

Aussehen und Eigenschaften: Glänzende rosafarbene Kristallblättchen, die an der Luft zerfließen. Die außerordentliche Hygroskopizität machte eine genaue Analyse unmöglich.

Dibrucinsalz des Äthylenglykoldiesters.

$Os(O_2C_2H_4)_2(OH)_2(C_{23}H_{26}O_4N_2)_2 = C_{50}H_{62}O_{14}N_4Os.$

Darstellung: siehe theoretischer Teil.

Aussehen: braune kugelförmige Kristallaggregate.

Analyse: Osmiumbestimmung:

Einwage 45,71 mg, n/10 Thiosulf. 1,70 cm³,
17,8% Os beob. 17,2% Os berechn.

Cyclohexantransdioldiester.

$Os(O_2C_6H_{10})_2O = C_{12}H_{20}O_5Os.$

Darstellung: 50 mg des Kaliumsalzes wurden in einem Scheidetrichter mit 5 cm³ Äthylbromid überschichtet, das Äthylbromid mit 5 cm³ stark verdünnter Schwefelsäure, kurz umgeschüttelt, nochmals mit Äthylbromid extrahiert, beide Lösungen mit Chlorcalzium getrocknet und im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd eingedunstet.

Ausbeute: 31 mg = 63% der Theorie.

Beim Umkristallisieren wird der Diester in schönen oktaederförmigen, tief dunkelroten Kriställchen erhalten.

Analyse: Osmiumbestimmung:

Einwage 31,34 mg, n/10 Thiosulf. 2,87 cm³
43,9% Os beob. 44,0% Os berechn.

Äthylenglykoldiester.

$Os(O_2C_2H_4)_2 = C_4H_8O_5Os.$

Die Darstellung erfolgte auf genau dieselbe Weise, wie die der vorigen Verbindung mit dem einen Unterschiede, daß zu der wässrigen Schwefelsäure noch einige Tropfen Äthylenglykol hinzugegeben wurden.

Angewandt: 100 mg Kaliumsalz.

Ausbeute: 47 mg Diester = 36,5% der Theorie.

Der Diester scheidet sich beim Umkristallisieren in centimeterlangen braunen Nadeln ab.

Analyse: Osmiumbestimmung:

Einwage 31,75 mg, n/10 Thiosulf. 3,83 cm³,
57,8% Os beob. 58,5 berechn.

Darstellung des Pyridinadduktes des Pinakonmonoesters aus der „roten Lösung" und Pinakon.

100 mg Pyridinosmiat wurden in 3 cm³ Methanol gelöst mit 100 mg Pinakon versetzt, solange erwärmt, bis die Farbe von rot nach Braun umgeschlagen war, dann im Vakuumexsiccator zur Trockene eingedunstet, in 1 cm³ Chloroform aufgenommen mit 10 cm³ Petroläther

versetzt und einen Tag stehen gelassen. Dann waren in sternchenförmigen Anordnungen hellbraune Nädelchen auskristallisiert.

Ausbeute: 50 mg = 43% der Theorie.

Analyse: Osmiumbestimmung:

Einwage 28,83 mg, n/10 Thiosulf. 2,422 cm^3,

38,9% Os beob. 38,4% berechn.

Die vorliegende Arbeit wurde im Januar 1936 im chemischen Institut der Universität Marburg begonnen und im Januar 1938 im chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe abgeschlossen. Herrn Professor Dr. Criegee, auf dessen Anregung die Arbeit entstand, danke ich für seine Unterstützung und den bei der Anfertigung dieser Arbeit erteilten Rat, sowie für die Bereitstellung der erforderlichen Chemikalien.

Literaturverzeichnis.

1. K. A. Hofmann, B. 45, 3329 (1912).
2. Criegee, A. 522, 75—96 (1936).
3. Crigee, Kraft u. Rank, A. 507, 159 (1933).
4. G. A. Barbieri, C. 1916 II, 1011.
5. — C. 1916 II, 1011.
6. Böeseken u. Mitarbeiter, B. 46, 2612 (1913).
7. siehe Anm. 3).
8. William K. Crowell, J. chem. Soc. 54. 1324—28 (1932).

Lebenslauf.

Am 27. August 1908 wurde ich, Bernard Marchand, als Sohn des Taubstummenlehrers Ludwig Marchand in Tilsit geboren. Von Ostern 1918 bis Ostern 1927 besuchte ich in Tilsit das dortige staatliche Gymnasium, an dem ich Ostern 1927 das Abitur mit Gut bestand. Ab Sommersemester 1927 studierte ich an den Technischen Hochschulen Braunschweig und Danzig sowie an den Universitäten Halle, Berlin, Kiel und Marburg Chemie. Nachdem ich in Halle den ersten Teil und in Kiel den zweiten Teil des chemischen Verbandsexamens bestanden hatte, war ich ab Januar 1936 bis Januar 1938 unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Criegee mit der Ausführung dieser Arbeit beschäftigt. Ab April 1938 bin ich bei Herrn Doz. Dr. phil. habil. Theodor Bersin als Assistent an der physiologisch-chemischen Abteilung des physiologischen Instituts der Universität Marburg beschäftigt.

Meine akademischen Lehrer waren: Fries, von Wartenberg, Vorländer, Tubandt, Diels, K. L. Wolf, Criegee, Ramsauer, Stremme, Hofmann, Claussen. Ihnen allen sage ich meinen herzlichsten Dank.